

⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 785 616

⑫ N° d'enregistrement national : 98 13995

⑤ Int Cl⁷ : C 10 G 69/10, C 10 G 73/44, C 10 M 101/02 // A 61 K 47/44

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 06.11.98.

③ Priorité :

④ Date de mise à la disposition du public de la demande : 12.05.00 Bulletin 00/19.

⑤ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦ Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE — FR.

⑧ Inventeur(s) : BENAZZI ERIC, MARION PIERRE, BILLON ALAIN, GUERET CHRISTOPHE et HIPEAUX JEAN CLAUDE.

⑨ Titulaire(s) :

⑩ Mandataire(s) :

⑪ PROCÉDE FLEXIBLE DE PRODUCTION DE BASES HUILES ET EVENTUELLEMENT DE DISTILLATS MOYENS DE TRES HAUTE QUALITE.

⑫ L'invention concerne un procédé amélioré de fabrication d'huiles de base de très haute qualité avec éventuellement production simultanée de distillats moyens de haute qualité, comportant les étapes d'hydrotraitement, hydrocraquage de préférence, sur zéolithe Y ou bêta, distillation atmosphérique. L'effluent (qui n'est pas distillé sous vide) est soumis à un déparaffinage catalytique, de préférence sur zéolithe NU-10, EU-1, EU-13 ou ferrierite. Le procédé comporte ensuite les étapes d'hydrofinition pour hydrogéner les aromatiques, de préférence sur un catalyseur comprenant au moins un métal noble du groupe VIII, du chlore et du fluor, et les étapes de distillation atmosphérique et sous vide.

Les qualités des huiles et des distillats moyens sont améliorées (point d'écoulement, indice de viscosité, teneur en aromatiques) allant même jusqu'à l'obtention d'huiles médicinales.

FR 2 785 616 - A1



La présente invention a pour objet un procédé amélioré de fabrication d'huiles de base de très haute qualité c'est à dire possédant un haut indice de viscosité (VI), une faible teneur en aromatiques, une bonne stabilité UV et un faible point d'écoulement, à partir de coupes pétrolières ayant un point d'ébullition supérieur à 340°C, avec
5 éventuellement simultanément la production de distillats moyens (gasoils, kérosène notamment) de très haute qualité, c'est-à-dire possédant une faible teneur en aromatiques et un faible point d'écoulement.

Art antérieur

10

Les lubrifiants de haute qualité sont d'une importance primordiale pour le bon fonctionnement des machines modernes, des automobiles, et des camions.

Ces lubrifiants sont le plus souvent obtenus par une succession d'étapes de raffinage permettant l'amélioration des propriétés d'une coupe pétrolière. En particulier un
15 traitement des fractions pétrolières lourdes à fortes teneurs en paraffines linéaires ou peu ramifiées est nécessaire afin d'obtenir des huiles de base de bonne qualité et ce avec les meilleurs rendements possibles, par une opération qui vise à éliminer les paraffines linéaires ou très peu branchées, des charges qui seront ensuite utilisées en
20 tant que huiles de base.

En effet, les paraffines de haut poids moléculaire qui sont linéaires ou très faiblement branchées et qui sont présentes dans les huiles conduisent à des points d'écoulement hauts et donc à des phénomènes de figeage pour des utilisations à basse
25 température. Afin de diminuer les valeurs des points d'écoulement, ces paraffines linéaires pas ou très peu branchées doivent être entièrement ou partiellement éliminées.

Cette opération peut s'effectuer par extraction par des solvants tels que des mélanges
30 toluène/méthyl-éthyl cétone ou méthyl-isobutyl cétone, on parle alors de déparaffinage à la méthyl éthyl-cétone (MEK) ou à la méthyl-isobutyl cétone (MIBK). Cependant, ces techniques sont coûteuses, pas toujours aisées à mettre en œuvre et conduisent à la formation de sous-produits, les paraffines brutes.

Un autre moyen est le traitement catalytique en présence ou en absence d'hydrogène et, compte tenu de leur sélectivité de forme, les zéolithes sont parmi les catalyseurs les plus utilisés.

5

Des catalyseurs à base de zéolithes telles que les ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM22, ZSM-23, ZSM-35 et ZSM-38 ont été décrits pour leur utilisation dans ces procédés.

Objet de l'invention

10

La demanderesse a porté ses efforts de recherche sur la mise au point d'un procédé amélioré de fabrication d'huiles lubrifiantes de très haute qualité.

La présente invention porte donc sur un enchaînement de procédés pour la
15 fabrication conjointe d'huiles de bases de très haute qualité et de distillats moyens (gasoils notamment) de très haute qualité. Les huiles obtenues possèdent un haut indice de viscosité VI), une faible teneur en aromatiques, une faible volatilité, une bonne stabilité UV et un faible point d'écoulement, à partir de coupes pétrolières ayant un point d'ébullition supérieur à 340°C.

20

En particulier et contrairement aux enchaînements de procédé usuels ou issus de l'état de l'art antérieur, ce procédé n'est pas limité dans la qualité des produits huiles qu'il permet d'obtenir ; en particulier, un choix judicieux des conditions opératoires permet d'obtenir des huiles blanches médicinales (c'est-à-dire d'excellentes qualités).

25

Plus précisément, l'invention concerne un procédé pour la production d'huiles de haute qualité et éventuellement de distillats moyens de haute qualité à partir d'une charge hydrocarbonée dont au moins 20 % volume bout au-dessus de 340°C, procédé comportant successivement les étapes suivantes :

30

(a) hydrotraitement réalisé à une température de 330-450°C, sous une pression de 5-25Mpa, avec une vitesse spatiale de 0,1-6h⁻¹, en présence d'hydrogène dans le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure de 100-2000, et en présence d'un catalyseur amorphe comprenant au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VI B,

- (b) hydrocraquage, sans séparation intermédiaire de l'effluent obtenu à l'issue de l'hydrotraitement, l'hydrocraquage étant réalisé à une température de 340-430°C, sous une pression de 5-25Mpa, avec une vitesse spatiale de 0,1-5h⁻¹, en présence d'hydrogène, et en présence d'un catalyseur contenant au moins une zéolithe et contenant également au moins un élément du groupe VIII et au moins un élément du groupe VI B.
- (c) distillation atmosphérique de l'effluent obtenu à l'issue de l'hydrocraquage pour séparer les gaz du liquide.
- (d) déparaffinage catalytique d'au moins une fraction liquide obtenue par distillation atmosphérique et qui contient des composés à point d'ébullition supérieur à 340°C, déparaffinage à une température de 200-500°C, sous une pression totale de 1-25Mpa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-50 h⁻¹, avec 50-2000l d'hydrogène/l de charge, en présence d'un catalyseur comprenant également au moins un élément à fonction hydro-déshydrogénante, et au moins un tamis moléculaire dont le système microporeux présente au moins un type principal de canaux à ouvertures de pores ayant 9 ou 10 atomes T, T étant choisi dans le groupe formé par Si/Al, P, B, Ti, Fe, Ga, alternant avec un nombre égal d'atomes oxygène, la distance entre deux ouvertures de pores accessibles à 9 ou 10 atomes T étant d'au plus à 0,75 mm, et ledit tamis présentant au test n-décane un rapport 2-méthylnonane/5-néthylnonane supérieur à 5,
- (e) l'effluent déparaffiné est directement soumis à un traitement d'hydrofinition réalisé à une température de 180-400°C, qui est inférieure à la température du déparaffinage catalytique d'au moins 20°C et d'au plus 200°C, sous une pression totale de 1-25Mpa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-100h⁻¹, en présence de 50-2000 litre d'hydrogène/litre de charge, et en présence d'un catalyseur amorphe pour l'hydrogénation des aromatiques, comprenant au moins un métal choisi dans le groupe des métaux du groupe VIII et des métaux du groupe VI B,

- (f) l'effluent issu du traitement d'hydrofinition est soumis à une étape de distillation comprenant une distillation atmosphérique et une distillation sous vide de façon à séparer au moins une fraction huile à un point d'ébullition supérieur à 340°C, et qui présente un point d'écoulement inférieur à -10°C, une teneur pondérale en composés aromatiques inférieure à 2 %, et un VI supérieur à 95, une viscosité à 100°C d'au moins 3cSt (soit 3mm²/s) et de façon à séparer éventuellement au moins une fraction distillat moyen présentant un point d'écoulement inférieur ou égal -20°C, une teneur en aromatiques d'au plus 2 % pds et une teneur en polyaromatiques d'au plus 1 % pds.

10

Description détaillée de l'invention

Le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

15

Etape (a) : Hydrotraitement

20

La charge hydrocarbonée à partir de laquelle les huiles et éventuellement les distillats moyens de haute qualité, sont obtenus contient au moins 20% volume bouillant au-dessus de 340°C.

Des charges très variées peuvent donc être traitées par le procédé.

25

30

La charge peut être par exemple des LCO (light cycle oil), des distillats sous vide issus de la distillation directe du brut ou d'unités de conversion telles que le FCC, le coker ou la viscoréduction, ou provenant d'unités d'extraction d'aromatiques, ou provenant de désulfuration ou d'hydroconversion de RAT (résidus atmosphériques) et/ou de RSV (résidus sous vide), ou encore la charge peut être une huile désasphaltée, ou encore tout mélange des charges précédemment citées. La liste ci-dessus n'est pas limitative. En général, les charges convenant pour l'objectif huiles ont un point d'ébullition initial supérieur à 340°C, et mieux encore supérieur à 370°C.

La charge est dans un premier temps soumise à un hydrotraitement, durant lequel, elle est mise en contact, en présence d'hydrogène, avec au moins un catalyseur comportant un support amorphe et au moins un métal ayant une fonction hydro-déshydrogénante assurée par exemple par au moins un élément du groupe VI B et au moins un élément du groupe VIII, à une température comprise entre 330 et 450°C, de préférence 360-420°C, sous une pression comprise en 5 et 25 Mpa, de préférence inférieure à 20Mpa, la vitesse spatiale étant comprise entre 0,1 et 6 h⁻¹, de préférence, 0,3-3h⁻¹, et la quantité d'hydrogène introduite est telle que le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure soit compris entre 100 et 2000.

Au cours de la première étape, l'emploi d'un catalyseur privilégiant l'hydrogénation par rapport au craquage, utilisé dans des conditions thermodynamiques et cinétiques appropriées, permet une réduction importante de la teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques condensés. Dans ces conditions, la majeure partie des produits azotés et soufrés de la charge sont également transformés. Cette opération permet donc d'éliminer deux types de composés dont on sait qu'ils sont des inhibiteurs du catalyseur zéolithique qui est utilisé dans la suite du procédé.

Cette première étape permet, en réalisant un précraquage de la charge à traiter, d'ajuster les propriétés de la base huile à la sortie de cette première étape en fonction de la qualité de la base huile que l'on veut obtenir en sortie du procédé. Avantagement, on pourra effectuer ce réglage en jouant sur la nature et la qualité du catalyseur utilisé dans la première étape et/ou sur la température de cette première étape, de manière à élever l'indice de viscosité pour la base huile, fraction de point d'ébullition supérieur à 340°C, à la sortie de cette étape. L'indice de viscosité obtenu, avant déparaffinage, est de préférence compris entre 80 et 150, et mieux entre 90 et 140, voire 90 et 130.

Le support généralement est à base de (de préférence est constitué essentiellement) d'alumine ou de silice-alumine amorphe ; il peut également renfermer de l'oxyde de bore, de la magnésie, de la zircone, de l'oxyde de titane ou une combinaison de ces oxydes. La fonction hydro-déshydrogénante est remplie de préférence par au moins un métal ou composé de métal des groupes VIII et VI de préférence choisi(s) parmi ; molybdène, tungstène, nickel et cobalt.

Ce catalyseur pourra contenir avantageusement du phosphore; en effet il est connu dans l'art antérieur que le composé apporte deux avantages aux catalyseurs d'hydrotraitement : une facilité de préparation lors notamment de l'imprégnation des solutions de nickel et de molybdène, et une meilleure activité d'hydrogénation.

5

Les catalyseurs préférés sont les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine, également les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur alumine dopée avec au moins un élément compris dans le groupe des atomes formés par le phosphore, le bore, le silicium et le fluor, ou encore les catalyseurs NiMo et/ou NiW sur silice-alumine, ou sur silice-alumine-oxyde
10 de titane dopée ou non par au moins un élément compris dans le groupe des atomes formés par le phosphore, le bore, le fluor et le silicium.

La concentration totale en oxydes de métaux des groupes VI et VIII est comprise entre 5 et 40 % en poids et de préférence entre 7 et 30 % et le rapport pondéral
15 exprimé en oxyde métallique entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est de préférence compris entre 20 et 1,25 et encore plus préféré entre 10 et 2. La concentration en oxyde de phosphore P_2O_5 sera inférieure à 15 % poids et de préférence à 10 % poids.

20 Le produit obtenu à l'issue de cette première étape est envoyé sur un second catalyseur dans une deuxième étape sans séparation intermédiaire d'ammoniac (NH_3) et d'hydrogène sulfuré (H_2S), ni distillation.

Etape (b) : Hydrocraquage

25

L'effluent issu de la première étape (a) est en totalité introduit sur le catalyseur de la deuxième étape (b) en présence d'hydrogène où il est hydrocraqué en présence d'un catalyseur bifonctionnel comportant une fonction acide zéolithique et une fonction
métaallique hydro-déshydrogénante.

30

Durant cette étape les composés polyaromatiques et polynaphténoaromatiques partiellement et/ou totalement hydrogénés durant la première étape sont hydrocraqués sur les sites acides pour conduire à la formation de paraffines. Ces paraffines en présence d'un catalyseur bifonctionnel peuvent subir une isomérisation
35 puis éventuellement un hydrocraquage pour conduire respectivement à la formation d'isoparaffines et de produits de craquage plus légers.

La conversion des composés polyaromatiques à plusieurs noyaux nécessite préalablement à leur craquage une hydrogénation.

- 5 Le catalyseur de deuxième étape comprend une zéolithe, un support et une fonction hydro-déshydrogénante.

La fonction hydro-déshydrogénante est avantageusement obtenue par une combinaison de métaux des groupes VI B (par exemple molybdène et/ou tungstène)
10 et/ou des métaux du groupe VIII de préférence non nobles (par exemple cobalt et/ou nickel) de la classification périodique des éléments. De préférence ce catalyseur pourra aussi contenir au moins un élément promoteur déposé sur la surface du catalyseur, élément compris dans le groupe formé par le phosphore, le bore et le silicium et avantageusement du phosphore.

15

La concentration totale en métaux des groupes VI B et VIII, exprimée en oxydes de métaux par rapport au support, est généralement comprise entre 5 et 40 % poids, de préférence entre 7 et 30 % poids. Le rapport pondéral (exprimé en oxydes métalliques) métaux du groupe VIII sur métaux du groupe VI B est de préférence
20 compris entre 0,05 et 0,8; de préférence entre 0,13 et 0,5.

Ce type de catalyseur peut avantageusement contenir du phosphore, dont la teneur, exprimée en oxyde de phosphore P_2O_5 par rapport au support, sera généralement inférieure à 15 % poids, de préférence inférieure à 10 % poids.

- 25 Les teneurs en bore et silicium sont inférieures à 15% poids et de préférence inférieures à 10% poids (exprimées en oxyde).

Le support amorphe ou mal cristallisé est choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, la silice alumine, l'alumine-oxyde de bore, la magnésie, la silice-magnésie, la
30 zircone, l'oxyde de titane, l'argile, seuls ou en mélanges.

La zéolithe est avantageusement choisie dans le groupe formé par la zéolithe Y (type structural FAU, faujasite) et la zéolithe Bêta (type structural BEA) selon la nomenclature développée dans "Atlas of zeolites structure types", W.M. Meier, D.H.
35 Olson et Ch. Baerlocher, 4th revised Edition 1996, Elsevier.

La teneur pondérale en zéolithe est comprise entre 2 et 80 % et de préférence entre 3 et 50 % par rapport au catalyseur final, et avantageusement entre 3-25%.

5 La zéolithe peut être éventuellement dopée par des éléments métalliques comme par exemple les métaux de la famille des terres rares, notamment le lanthane et le cérium, ou des métaux nobles ou non nobles du groupe VIII, comme le platine, le palladium, le ruthénium, le rhodium, l'iridium, le fer et d'autres métaux comme le manganèse, le zinc, le magnésium.

10 Une zéolithe acide H-Y particulièrement avantageuse est caractérisée par différentes spécifications : un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre environ 6 et 70 et de manière préférée entre environ 12 et 50 ; une teneur en sodium inférieure à 0,15 % poids déterminée sur la zéolithe calcinée à 1 100 °C ; un paramètre cristallin a de la maille élémentaire compris entre $24,58 \times 10^{-10}$ m et $24,24 \times 10^{-10}$ m et de manière
15 préférée entre $24,38 \times 10^{-10}$ m et $24,26 \times 10^{-10}$ m ; une capacité CNa de reprise en ions sodium, exprimée en gramme de Na par 100 grammes de zéolithe modifiée, neutralisée puis calcinée, supérieure à environ 0,85 ; une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. supérieure à environ 400 m²/g et de préférence supérieure à 550 m²/g, une capacité d'adsorption de vapeur d'eau à 25 °C pour une
20 pression partielle de 2,6 torrs (soit 34,6 MPa), supérieure à environ 6 %, une répartition poreuse, déterminée par physisorption d'azote, comprenant entre 5 et 45 % et de préférence entre 5 et 40 % du volume poreux total de la zéolithe contenu dans des pores de diamètre situé entre 20×10^{-10} m et 80×10^{-10} m, et entre 5 et 45 % et de préférence entre 5 et 40 % du volume poreux total de la zéolithe contenu dans
25 des pores de diamètre supérieur à 80×10^{-10} m et généralement inférieur à 1000×10^{-10} m, le reste du volume poreux étant contenu dans les pores de diamètre inférieur à 20×10^{-10} m.

30 Un catalyseur préféré contient essentiellement au moins un métal du groupe VI, et/ou au moins un métal du groupe VIII non noble, la zéolithe Y et de l'alumine.

Un catalyseur encore plus préféré contient essentiellement du nickel, du molybdène, une zéolithe Y telle que précédemment définie et de l'alumine.

35 Les conditions opératoires dans lesquelles est effectuée cette seconde étape (b) sont importantes.

La pression sera maintenue entre 5 et 25 MPa, avantageusement entre 5 et 20 MPa et de préférence 7 à 15 MPa, la vitesse spatiale sera comprise entre $0,1 \text{ h}^{-1}$ et 5 h^{-1} et de préférence entre 0,5 et $4,0 \text{ h}^{-1}$.

5

La température est ajustée sur la seconde étape (b), de façon à obtenir la viscosité et le V.I. souhaités. Elle est comprise entre 340 et 430 °C, et en général elle se situe avantageusement entre 370 et 420 °C.

- 10 Ces deux étapes (a) et (b) peuvent être réalisées sur les deux types de catalyseurs dans des (deux ou plusieurs) réacteurs différents, ou et de préférence sur au moins deux lits catalytiques installés dans un même réacteur.

- 15 De l'effluent en sortie de l'hydrocraqueur, l'hydrogène est séparé, l'effluent est alors soumis directement à une distillation atmosphérique (étape c) de manière à séparer les gaz (tels que l'ammoniac et l'hydrogène sulfuré (H_2S) formés, ainsi que les autres gaz légers qui seraient présents, l'hydrogène éventuellement...). Il est obtenu au moins une fraction liquide contenant des produits dont le point d'ébullition est supérieur à 340°C.

20

On peut avantageusement distiller à pression atmosphérique pour obtenir plusieurs fractions (essence, kérosène, gasoil par exemple), à point d'ébullition d'au plus 340°C et une fraction (appelée résidu) à point d'ébullition initial supérieur à 340°C (et mieux supérieur à 370°C).

25

Cette fraction possède un VI, avant déparaffinage, compris entre 95 et 165 et de préférence d'au moins 110.

- 30 Selon l'invention, cette fraction (résidu) sera ensuite traitée dans l'étape de déparaffinage catalytique, c'est à dire sans subir de distillation sous vide.

- 35 Dans un autre mode de réalisation plus axé sur un objectif de production de distillats moyens, le point de coupe est abaissé, et au lieu de couper à 340°C comme précédemment, on pourra par exemple inclure les gasoils et éventuellement les kérosènes dans la fraction contenant les composés bouillant au-dessus de 340°C. Par exemple on obtient une fraction à point d'ébullition initial d'au moins 150°C.

La fraction ainsi obtenue qui contient lesdits composés sera traitée directement en déparaffinage catalytique, les autres fractions (150°C) étant ou n'étant pas traitées séparément en déparaffinage catalytique, dans ce mode de réalisation.

5

D'une façon générale, on appelle dans ce texte distillats moyens, la (les) fraction(s) à point d'ébullition initial d'au moins 150°C et final allant jusqu'avant le résidu, c'est-à-dire généralement jusqu'à 340°C, ou de préférence à 370°C.

- 10 Un avantage de ce procédé de conversion (hydrotraitement et hydrocraquage) décrit (utilisant donc un catalyseur de type zéolitique) est qu'il permet généralement de fabriquer des bases d'huiles lubrifiantes ayant une viscosité supérieure à celle obtenue par un catalyseur amorphe à la même conversion. Au cours du processus d'hydrocraquage, la viscosité à 100°C de la fraction de point d'ébullition supérieur à
15 340°C non convertie, et de préférence supérieur à 370°C, est une fonction décroissante du niveau de conversion obtenu.

- Lorsque ce niveau de conversion est élevé (au delà de 70 %), la viscosité du résidu obtenu avec un catalyseur amorphe est telle que l'on ne peut pas l'utiliser pour
20 produire les grades les plus visqueux d'huiles lubrifiantes (500 N et Bright Stock). Cette limitation disparaît quand on utilise le catalyseur zéolitique décrit plus haut.

- Ainsi, le rapport entre la viscosité à 100°C du résidu d'hydrocraquage 370°C+, obtenu par un procédé utilisant uniquement des catalyseurs non zéolitiques (V_{100A}) et la
25 viscosité à 100°C du résidu d'hydrocraquage 370°C+, obtenu par notre procédé (V_{100Z}) et à la même conversion, ce rapport (V_{100A}/V_{100Z}) est strictement inférieur à 1, préférentiellement compris entre 0,95 et 0,4.

Etape (d) : Hydrodéparaffinage catalytique (HDPC)

30

- La fraction contenant les composés bouillant au-dessus de 340°C, telle que définie ci-dessus, issue de la deuxième étape et de la distillation atmosphérique (c) est alors soumis, au moins en partie, et de préférence en totalité, à une étape de déparaffinage catalytique en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrodéparaffinage
35 comportant une fonction acide et une fonction métallique hydro-déshydrogénante et au moins une matrice.

Notons que les composés bouillant au-dessus de 340°C sont toujours soumis au déparaffinage catalytique.

- 5 La fonction acide est assurée par au moins un tamis moléculaire dont le système microporeux présente au moins un type principal de canaux dont les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent 10 ou 9 atomes T. Les atomes T sont les atomes tétraédriques constitutifs du tamis moléculaire et peuvent être au moins un des éléments contenus dans l'ensemble suivant des atomes (Si, Al, P, B, Ti, Fe, Ga).
- 10 Dans les anneaux constitutifs des ouvertures de canaux, les atomes T, définis précédemment, alternent avec un nombre égal d'atomes d'oxygène. Il est donc équivalent de dire que les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent 10 ou 9 atomes d'oxygène ou formées d'anneaux qui contiennent 10 ou 9 atomes T.
- 15 Le tamis moléculaire entrant dans la composition du catalyseur d'hydrodéparaffinage peut aussi comporter d'autres types de canaux mais dont les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent moins de 10 atomes T ou atomes d'oxygène.

- 20 Le tamis moléculaire entrant dans la composition du catalyseur possède en outre une largeur de pont, distance entre deux ouvertures de pores, telle que définie précédemment, qui est d'au plus 0,75 nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$) de préférence comprise entre 0,50 nm et 0,75 nm, de manière encore plus préférée entre 0,52 nm et 0,73 nm.

- 25 La demanderesse a en effet découvert que l'un des facteurs déterminant pour l'obtention de bonnes performances catalytiques dans la troisième étape (étape d'hydrodéparaffinage) est l'utilisation de tamis moléculaires ayant une largeur de pont d'au plus 0,75 nm, de préférence comprise entre 0,50 nm et 0,75 nm, de manière préférée entre 0,52 nm et 0,73 nm.

- 30 La mesure de largeur de pont est réalisée en utilisant un outil de graphisme et de modélisation moléculaire tel que Hyperchem ou Biosym, qui permet de construire la surface des tamis moléculaires en question et, en tenant compte des rayons ioniques des éléments présents dans la charpente du tamis, de mesurer la largeur de pont.

- Le catalyseur convenant pour ce procédé est caractérisé par un test catalytique dit test standard de transformation du n-décane pur qui est réalisé sous une pression partielle de 450 kPa d'hydrogène et une pression partielle de n-C₁₀ de 1,2 kPa soit une pression totale de 451,2 kPa en lit fixe et avec un débit de n-C₁₀ constant de 9,5 ml/h , un débit total de 3,6 l/h et une masse de catalyseur de 0,2 g. La réaction est réalisée en flux descendant. Le taux de conversion est réglé par la température à laquelle se déroule la réaction. Le catalyseur soumis au dit test est constitué de zéolithe pure pastillée et de 0,5% poids de platine.
- 10 Le n-décane en présence du tamis moléculaire et d'une fonction hydrodéshydrogénante va subir des réactions d'hydroisomérisation qui vont produire des produits isomérisés à 10 atomes de carbone, et des réactions d'hydrocraquage conduisant à la formation de produits contenant moins de 10 atomes de carbone.
- 15 Dans ces conditions un tamis moléculaire utilisé dans l'étape d'hydrodéparaffinage selon l'invention doit présenter les caractéristiques physico-chimiques décrites ci-dessus et conduire, pour un rendement en produits isomérisés du n-C₁₀ de l'ordre de 5% poids (le taux de conversion est réglé par la température), à un rapport 2-méthylnonane/5-méthylnonane supérieur à 5 et de préférence supérieur à 7.
- 20 L'utilisation de tamis moléculaires ainsi sélectionnés, dans les conditions décrites ci-dessus, parmi les nombreux tamis moléculaires existants déjà, permet notamment la production de produits à faible point d'écoulement et haut indice de viscosité avec de bons rendements dans le cadre du procédé selon l'invention.
- 25 Les tamis moléculaires pouvant entrer dans la composition du catalyseur d'hydrodéparaffinage catalytique sont, à titre d'exemples, les zéolithes suivantes : Ferrierite, NU-10, EU-13, EU-1 et les zéolites de même type structural.
- 30 De préférence les tamis moléculaires entrant dans la composition du catalyseur d'hydrodéparaffinage sont compris dans l'ensemble formé par la ferrierite et la zéolithe EU-1.
- 35 La teneur pondérale en tamis moléculaire dans le catalyseur d'hydrodéparaffinage est comprise entre 1 et 90 %, de préférence entre 5 et 90% et de manière encore plus préférée entre 10 et 85 %.

Les matrices utilisées pour réaliser la mise en forme du catalyseur sont à titre d'exemples et de façon non limitative, les gels d'alumine, les aluminés, la magnésie, les silice-aluminés amorphes, et leurs mélanges. Des techniques telles que
5 l'extrusion, le pastillage ou la dragéification, peuvent être utilisées pour réaliser l'opération de mise en forme.

Le catalyseur comporte aussi une fonction hydro-déshydrogénante assurée, par exemple, par au moins un élément du groupe VIII et de préférence au moins un
10 élément compris dans l'ensemble formé par le platine et le palladium. La teneur pondérale en métal non noble du groupe VIII, par rapport au catalyseur final, est comprise entre 1 et 40% de préférence entre 10 et 30%. Dans ce cas, le métal non noble est souvent associé à au moins un métal du groupe VIB (Mo et W préférés). S'il s'agit d'au moins un métal noble du groupe VIII, la teneur pondérale, par rapport
15 au catalyseur final, est inférieure à 5%, de préférence inférieure à 3% et de manière encore plus préférée inférieure à 1,5%.

Dans le cas de l'utilisation de métaux nobles du groupe VIII, le platine et/ou le palladium sont de préférence localisés sur la matrice, définie comme ci-dessus.
20

Le catalyseur d'hydrodéparaffinage selon l'invention peut en outre contenir de 0 à 20%, de préférence de 0 à 10% poids (exprimées en oxydes) phosphore. La combinaison de métal (aux) du groupe VI B et/ou de métal (aux) du groupe VIII avec le phosphore est particulièrement avantageux.
25

Le résidu d'hydrocraquage, (c'est à dire la fraction à point d'ébullition initial supérieur à 340°C) qui obtenu à l'étape (c) du procédé selon l'invention et qui est à traiter dans cette étape (d) d'hydrodéparaffinage, possède les caractéristiques suivantes : il présente, un point d'ébullition initial supérieur à 340°C et de préférence supérieur à
30 370°C, un point d'écoulement d'au moins 15°C, une teneur en azote inférieure à 10 ppm poids une teneur en soufre inférieure à 50 ppm poids ou mieux à 10 ppm poids, un indice de viscosité de 35 à 165 (avant déparaffinage), de préférence au moins égal à 110 et de manière encore plus préférée inférieur à 150, une teneur en composés aromatiques inférieure à 10 % poids, une viscosité à 100°C supérieure ou égale à 3
35 cSt (mm²/s).

Ces caractéristiques sont également celles du résidu qui serait obtenu par distillation

atmosphérique d'un échantillon d'une fraction liquide contenant les composés à point d'ébullition supérieur à 340°C, ladite fraction ayant un point d'ébullition initial inférieur ou égal à 340°C et étant soumise au déparaffinage catalytique.

5 Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère l'étape d'hydrodéparaffinage du procédé de l'invention sont les suivantes:

- la température de réaction est comprise entre 200 et 500°C et de préférence entre 250 et 470°C, avantageusement 270-430°C ;
- la pression est comprise entre 0,1 et 25 MPa (10^6 Pa) et de préférence entre 1,0 et 20 MPa ;
- la vitesse volumique horaire (vvh exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure) est comprise entre environ 0,05 et environ 50 et de préférence entre environ 0,1 et environ 20 h^{-1} et de manière encore plus préférée entre 0,2 et 10 h^{-1} .

Elles sont choisies pour obtenir le point d'écoulement recherché.

10

Le contact entre la charge entrant en déparaffinage et le catalyseur est réalisé en présence d'hydrogène. Le taux d'hydrogène utilisé et exprimé en litres d'hydrogène par litre de charge est compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

15

L'homme du métier sait que l'amélioration du point d'écoulement des bases à huiles, qu'elle soit obtenue par le procédé de déparaffinage au solvant (DPS) ou par un procédé d'hydrodéparaffinage catalytique (HDPC), provoque une baisse de l'indice de viscosité (VI).

20

Une des caractéristiques du procédé selon l'invention est que :

- la variation de VI lors de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique (HDPC) est de préférence supérieure ou égale à 0, pour un même point d'écoulement,

ou

25

- lorsque on observe une diminution du VI lors de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique (HDPC) cette baisse est plus faible que celle qui peut être observée dans le cas d'un déparaffinage au solvant (DPS) pour obtenir le même point d'écoulement. Ainsi le rapport entre la variation de VI, de la base huile, lors de

l'étape de déparaffinage catalytique, et la variation de VI, de la base huile, lors de l'étape de déparaffinage au solvant, $\Delta VI_{HDP}/\Delta VI_{DPS}$ est strictement inférieur à 1 pour un même point d'écoulement.

5 **Etape (e) : Hydrofinition (Hydrofinishing)**

L'effluent en sortie de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique est, dans sa totalité et sans distillation intermédiaire, envoyé sur un catalyseur d'hydrofinishing en présence d'hydrogène de manière à réaliser une hydrogénation poussée des composés
10 aromatiques qui nuisent à la stabilité des huiles et des distillats. Cependant, l'acidité du catalyseur doit être suffisamment faible pour ne pas conduire à la formation de produit de craquage de point d'ébullition inférieur à 340°C de manière à ne pas dégrader les rendements finaux notamment en huiles.

15 Le catalyseur utilisé dans cette étape comporte au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB de la classification périodique. Les fonctions métalliques fortes : platine et/ou palladium, ou des combinaisons nickel-tungstène, nickel-molybdène seront avantageusement utilisées pour réaliser une hydrogénation poussée des aromatiques.

20 Ces métaux sont déposés et dispersés sur un support de type oxyde amorphe ou cristallin, tel que par exemple, les alumines, les silices, les silice-alumines.

Le catalyseur d'hydrofinition (HDF) peut aussi contenir au moins un élément du
25 groupe VII A de la classification périodique des éléments. De façon préférée ces catalyseurs contiennent du fluor et/ou du chlore.

Les teneurs pondérales en métaux sont comprises entre 10 et 30% dans le cas des métaux non-nobles et inférieures à 2%, de manière préférée comprise entre 0,1 et
30 1,5%, et de manière encore plus préférée entre 0,1 et 1,0% dans le cas des métaux nobles.

La quantité totale d'halogène est comprise entre 0,02 et 30 % pds avantageusement 0,01 à 15 %, ou encore à 0,01 à 10 %, de préférence 0,01 à 5 %.

35 On pourra citer parmi les catalyseurs utilisables dans cette étape d'HDF, et

conduisant à d'excellentes performances, et notamment pour l'obtention d'huiles médicinales, les catalyseurs contenant au moins un métal noble du groupe VIII (platine par exemple) et au moins un halogène (chlore et/ou fluor), la combinaison chlore et fluor étant préférée.

5

Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère l'étape d'hydrofinition du procédé de l'invention sont les suivantes:

- la température de réaction est comprise entre 180 et 400°C et de préférence entre 210 et 350°C, avantageusement 230-320°C ;
- la pression est comprise entre 0,1 et 25 MPa (10^6 Pa) et de préférence entre 1,0 et 20 MPa;
- la vitesse volumique horaire (vvh exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure) est comprise entre environ 0,05 et environ 100 et de préférence entre environ 0,1 et environ 30 h⁻¹.

- 10 Le contact entre la charge et le catalyseur est réalisé en présence d'hydrogène. Le taux d'hydrogène utilisé et exprimé en litres d'hydrogène par litre de charge est compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.
- 15 Une des caractéristiques du procédé selon l'invention est que la température de l'étape d'HDF est inférieure à la température de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique (HDPC). La différence $T_{HDPC} - T_{HDF}$ est généralement comprise entre 20 et 200, et de préférence entre 30 et 100°C.
- 20 L'effluent en sortie de l'étape d'HDF, est envoyé dans le train de distillation, qui intègre une distillation atmosphérique et une distillation sous vide, qui a pour but de séparer les produits de conversion de point d'ébullition inférieur à 340°C et de préférence inférieur à 370°C, (et incluant notamment ceux formés lors de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique (HDPC)), de la fraction qui constitue la base huile et
- 25 dont le point initial d'ébullition est supérieur à 340°C et de préférence supérieur à 370°C.

Par ailleurs, cette section de distillation sous vide permet de séparer les différents grades d'huiles.

Les huiles de bases obtenues selon ce procédé présentent un point d'écoulement inférieur à -10°C , une teneur pondérale en composés aromatiques inférieure à 2 %, un VI supérieur à 95, de préférence supérieur à 110 et de manière encore plus
5 préférée supérieur à 120, une viscosité d'au moins 3,0 cSt à 100°C , une couleur ASTM inférieure à 1 et une stabilité aux UV telle que l'accroissement de la couleur ASTM est compris entre 0 et 4 et de préférence entre 0,5 et 2,5.

Le test de stabilité aux UV, adapté des procédés ASTM D925-55 et D1148-55, fournit
10 une méthode rapide pour comparer la stabilité des huiles de lubrification exposées à une source de rayons ultraviolets. La chambre d'essai est constituée d'une enceinte métallique munie d'un plateau tournant qui reçoit les échantillons d'huiles. Une ampoule produisant les mêmes rayons ultraviolets que ceux de la lumière solaire et placée au sommet de la chambre d'essai est dirigée vers le bas sur les échantillons.
15 Parmi les échantillons est incluse une huile standard à caractéristiques U.V connues. La couleur ASTM D1500 des échantillons est déterminée à $t=0$ puis après 45 h d'exposition à 55°C . Les résultats sont transcrits pour l'échantillon standard et les échantillons de l'essai comme suit :

- a) couleur initiale ASTM D1500,
- 20 b) couleur finale ASTM D1500,
- c) accroissement de la couleur,
- d) trouble,
- e) précipité.

25 Un autre avantage du procédé selon l'invention est qu'il est possible d'atteindre des teneurs en aromatiques très basses, inférieures à 2 % poids de préférence à 1 % poids et mieux inférieur à 0,05 % poids) et même d'aller jusqu'à la production des huiles blanches de qualité médicinale ayant des teneurs en aromatiques inférieures à 0,01 % poids. Ces huiles ont des valeurs d'absorbance UV à 275, 295 et 300
30 nanomètres respectivement inférieures à 0,8, 0,4 et 0,3 (méthode ASTM D2008) et une couleur Saybolt comprise entre 0 et 30.

Les distillats moyens obtenus ont des points d'écoulement améliorés (inférieur ou égal à -20°C), des teneurs en aromatiques faibles (au plus 2 % poids), des teneurs en
35 polyaromatiques (di et plus) inférieures à 1 % poids et pour les gazoils, un indice de cétane supérieur à 50, et même supérieur à 52.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est que la pression totale peut être la même dans tous les réacteurs d'où la possibilité de travailler en série et d'utiliser une seule unité et donc de générer des économies de coût.

5

Le procédé est illustré sur les figures 1 et 2, la figure 1 représentant le traitement de la totalité de la fraction liquide en hydrodéparaffinage et la figure 2 celui d'un résidu d'hydrocraquage.

- 10 Sur la figure 1, la charge entre par la conduite (1) dans une zone d'hydrotraitement (2) (qui peut être composée de un ou plusieurs réacteurs, et comprendre un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) dans laquelle entre de l'hydrogène (par exemple par la conduite (3)) et où est réalisée l'étape (a) d'hydrotraitement.
- 15 La charge hydrotraitée est transférée par la conduite (4) dans la zone d'hydrocraquage (5) (qui peut être composée de un ou plusieurs réacteurs, et comprendre un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) où est réalisée, en présence d'hydrogène l'étape (b) d'hydrocraquage.
- 20 L'effluent issu de la zone (5) est envoyé par une conduite (6) dans un ballon (7) pour séparation de l'hydrogène qui est extrait par une conduite (8), l'effluent est ensuite distillé à pression atmosphérique dans la colonne (9) d'où est extrait en tête par la conduite (10) la fraction gazeuse. L'étape (c) du procédé est ainsi réalisée.
- 25 Il est obtenu en fond de colonne une fraction liquide contenant les composés à point d'ébullition supérieur à 340°C. Cette fraction est évacuée par la conduite (11) vers la zone (12) de déparaffinage catalytique.
- 30 La zone (12) de déparaffinage catalytique (comportant un ou plusieurs réacteurs, un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) reçoit également de l'hydrogène par une conduite (13) pour réaliser l'étape (d) du procédé.

L'effluent sortant de cette zone par une conduite (14) est envoyé directement dans la zone d'hydrofinition (15) (comportant un ou plusieurs réacteurs, un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs) d'où il ressort par une conduite (16). De
5 l'hydrogène peut être ajouté si besoin dans la zone (15) où est réalisée l'étape (e) du procédé.

L'effluent obtenu est séparé dans un train de distillation (étape f du procédé) comportant outre le ballon (17) pour séparer l'hydrogène par une conduite (18), une
10 colonne de distillation atmosphérique (19) et une colonne sous vide (20) qui traite le résidu de distillation atmosphérique transféré par la conduite (21), résidu à point d'ébullition initial supérieur à 340°C.

Il est obtenu comme produits à l'issue des distillations, une fraction huile (conduite 22)
15 et des fractions bouillant plus bas, comme le gasoil (conduite 23), kérosène (conduite 24) essence (conduite 25) ; les gaz légers s'éliminant par la conduite (26) de la colonne atmosphérique et les gaz s'éliminant par la colonne (27) en distillation sous vide.

20 Pour ne pas alourdir la figure, le recyclage hydrogène n'a pas été représenté, que ce soit au niveau du ballon (7) vers l'hydrotraitement et/ou l'hydrocraquage, et/ou au niveau du ballon (17) vers le déparaffinage et/ou l'hydrofinition.

On reconnaît sur la figure 2 les repères de la figure 1. La différence se situe au niveau
25 de la distillation l'effluent issu de l'étape (b) d'hydrocraquage qui sort par la conduite (6). Il est, après séparation de l'hydrogène dans le ballon (7), séparé par une distillation atmosphérique dans une colonne (9) des gaz qui sont extraits par la conduite (10). La distillation est conduite de façon à obtenir un résidu à point d'ébullition initial supérieur à 340°C sortant par la canalisation (11), et à obtenir les
30 fractions gasoil (canalisation 28), kérosène (canalisation 29) et essence (canalisation 30).

Seul le résidu est traité dans la zone (12) de déparaffinage.

35 Les recyclages décrits ultérieurement sont tout à fait transposables.

On a schématisé ici l'ensemble de conversion avec 2 réacteurs sans recyclage de l'effluent sortant de l'hydrocraqueur (5).

Il est possible également de recycler une partie de cet effluent vers l'étape d'hydrotraitement réalisée dans la zone (2) et/ou vers l'étape d'hydrocraquage réalisée dans la zone (5).

L'exploitant adaptera le taux de recyclage à son objectif "produits" pour favoriser l'obtention d'huiles ou plutôt celle de distillats moyens.

10

Il est également fréquent que les zones d'hydrotraitement et d'hydrocraquage se trouvent dans le même réacteur. Dès lors, le transfert de l'effluent hydrotraité se fait directement en l'absence de conduite (4). Un recyclage de l'effluent est toujours possible soit vers la zone d'hydrotraitement (en amont d'un lit de catalyseur) soit vers la zone d'hydrocraquage.

15

Dans un autre mode de réalisation de cette étape de conversion, le résidu sortant par la conduite (11) et qui présente un point d'ébullition initial supérieur à 340°C (tel que montré figure 2) est envoyé, au moins en partie, dans une zone supplémentaire (32) d'hydrocraquage, différente de la zone (5) (comportant un ou plusieurs réacteurs, un ou plusieurs lits catalytiques de un ou plusieurs catalyseurs). Cette autre zone d'hydrocraquage peut contenir le même catalyseur que la zone (5) ou un autre catalyseur.

20

L'effluent résultant est recyclé vers l'étape de distillation atmosphérique.

25

L'autre partie du résidu à point d'ébullition initial supérieur à 340°C est transféré vers l'étape de déparaffinage catalytique.

Sur la figure 3, on a schématisé ces modalités possibles de l'ensemble de conversion en reprenant les repères communs avec la figure 2 et qu'on ne redécrira pas.

30

Le résidu sortant de la colonne (9) par la conduite (11) est envoyé dans l'autre zone (32) d'hydrocraquage, d'où ressort un effluent dans une canalisation (33) qui est recyclé dans la colonne (9). Par une conduite (34) branchée sur la conduite (11) sort le résidu qui est envoyé dans la zone (12) de déparaffinage.

35

On a montré aussi figure 3 la réalisation dans un même réacteur (31) des zones (2) d'hydrotraitement et (5) d'hydrocraquage, mais des zones séparées sont tout à fait possible en combinaison avec la zone supplémentaire (32) d'hydrocraquage.

- 5 L'ensemble de conversion de la figure 3 peut ainsi se substituer à l'ensemble de conversion de la figure 2, les étapes hydrodéparaffinage, hydrofinition, et le train de distillation étant inchangés. Toutes les possibilités complémentaires (recyclage H2..) sont transposables.

Revendications

1. Procédé pour la production d'huiles de haute qualité et éventuellement de distillats
5 moyens de haute qualité à partir d'une charge hydrocarbonée dont au moins 20 %
 volume bout au-dessus de 340°C, procédé comportant successivement les étapes
 suivantes :
 - (a) hydrotraitement réalisé à une température de 330-450°C, sous une pression
10 de 5-25Mpa, avec une vitesse spatiale de 0,1-6h⁻¹, en présence d'hydrogène
 dans le rapport volumique hydrogène/hydrocarbure de 100-2000, et en
 présence d'un catalyseur amorphe comprenant au moins un métal du groupe
 VIII et au moins un métal du groupe VI B,
 - 15 (b) hydrocraquage, sans séparation intermédiaire de l'effluent obtenu à l'issue de
 l'hydrotraitement, l'hydrocraquage étant réalisé à une température de 340-
 430°C, sous une pression de 5-25Mpa, avec une vitesse spatiale de 0,1-5h⁻¹,
 en présence d'hydrogène, et en présence d'un catalyseur contenant au moins
20 une zéolithe et contenant également au moins un élément du groupe VIII et au
 moins un élément du groupe VI B,
 - (c) distillation atmosphérique de l'effluent obtenu à l'issue de l'hydrocraquage pour
 séparer les gaz du liquide,
 - 25 (d) déparaffinage catalytique d'au moins une fraction liquide obtenue par
 distillation atmosphérique et qui contient des composés à point d'ébullition
 supérieur à 340°C, déparaffinage à une température de 200-500°C, sous une
 pression totale de 1-25Mpa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-50 h⁻¹,
 avec 50-2000l d'hydrogène/l de charge, en présence d'un catalyseur
30 comprenant également au moins un élément à fonction hydro-
 déshydrogénante, et au moins un tamis moléculaire dont le système
 microporeux présente au moins un type principal de canaux à ouvertures de
 pores ayant 9 ou 10 atomes T, T étant choisi dans le groupe formé par Si/Al,
 P, B, Ti, Fe, Ga, alternant avec un nombre égal d'atomes oxygène, la distance
35 entre deux ouvertures de pores accessibles à 9 ou 10 atomes T étant d'au

plus à 0,75 mm, et ledit tamis présentant au test n-décane un rapport 2-méthylnonane/5-néthylnonane supérieur à 5,

- 5 (e) l'effluent déparaffiné est directement soumis à un traitement d'hydrofinition réalisé à une température de 180-400°C, qui est inférieure à la température du déparaffinage catalytique d'au moins 20°C et d'au plus 200°C, sous une pression totale de 1-25Mpa, avec une vitesse volumique horaire de 0,05-100h⁻¹, en présence de 50-2000 litre d'hydrogène/litre de charge, et en présence d'un catalyseur amorphe pour l'hydrogénation des aromatiques, 10 comprenant au moins un métal choisi dans le groupe des métaux du groupe VIII et des métaux du groupe VI B,
- (f) l'effluent issu du traitement d'hydrofinition est soumis à une étape de distillation 15 comprenant une distillation atmosphérique et une distillation sous vide de façon à séparer au moins une fraction huile à un point d'ébullition supérieur à 340°C, et qui présente un point d'écoulement inférieur à -10°C, une teneur pondérale en composés aromatiques inférieure à 2 %, et un VI supérieur à 95, une viscosité à 100°C d'au moins 3cSt (soit 3mm²/s) et de façon à séparer 20 éventuellement au moins une fraction distillat moyen présentant un point d'écoulement inférieur ou égal -20°C, une teneur en aromatiques d'au plus 2 % pds et une teneur en polyaromatiques d'au plus 1 % pds.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le tamis moléculaire de l'étape de 25 déparaffinage (d) est choisi dans le groupe formé par les zéolites ferrierite, NU-10, EU-1, EU-13.
3. Procédé selon d'une des revendications précédentes dans lequel pour le 30 catalyseur de déparaffinage de l'étape (d), l'élément à fonction hydrodéshydrogénante est choisi dans le groupe formé par les éléments du groupe VIII et les éléments du groupe VI B, ledit catalyseur contenant en outre du phosphore.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur 35 d'hydrofinition de l'étape (e) comporte un support amorphe, au moins un élément noble du groupe VIII, du chlore et du fluor.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les étapes (a) d'hydrotraitement et (b) d'hydrocraquage sont réalisées dans le même réacteur.
- 5 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel les étapes (a) d'hydrotraitement et (b) d'hydrocraquage sont réalisées dans des réacteurs différents.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel lors de l'étape (c) de distillation atmosphérique, il est obtenu un résidu à point d'ébullition initial
10 supérieur à 340°C et qui subit ensuite le déparaffinage catalytique de l'étape (d).
8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel le résidu d'hydrocraquage est recyclé au moins en partie dans l'étape d'hydrotraitement et/ou dans l'étape d'hydrocraquage.
15
9. Procédé selon la revendication 7 dans lequel une partie au moins du résidu d'hydrocraquage subit une étape supplémentaire d'hydrocraquage différente de l'étape (b), l'effluent obtenu étant recyclé vers l'étape (c) de distillation atmosphérique, l'autre partie du résidu étant traitée dans l'étape (d) de
20 déparaffinage.

1/2

FIG. 1

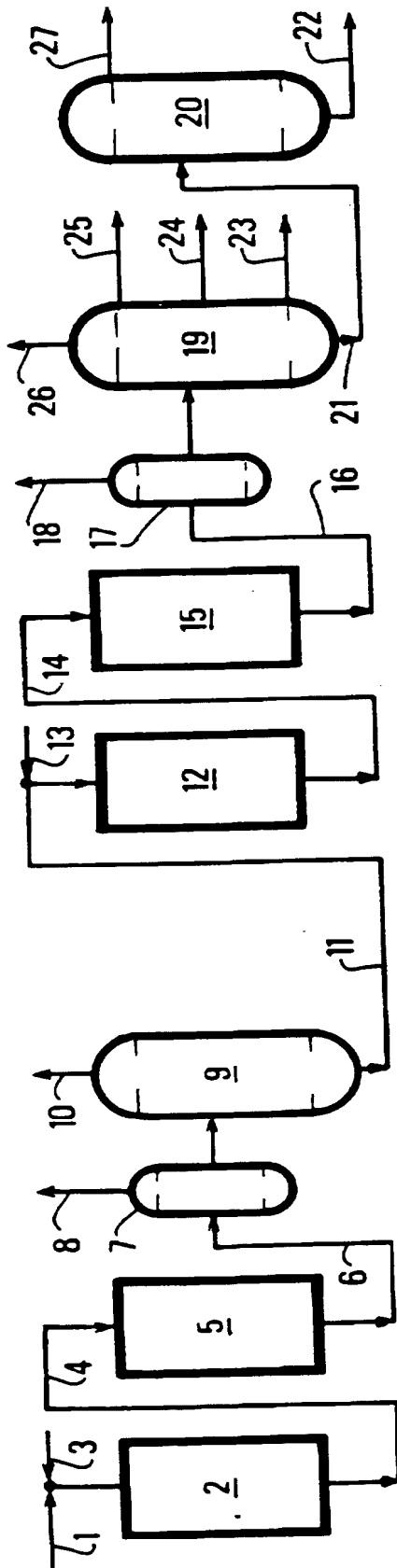
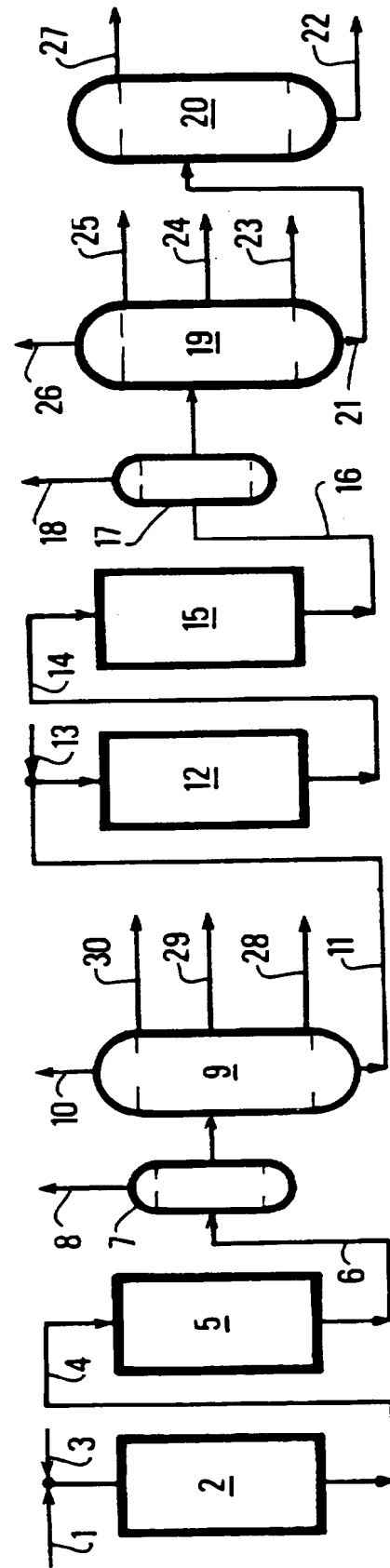
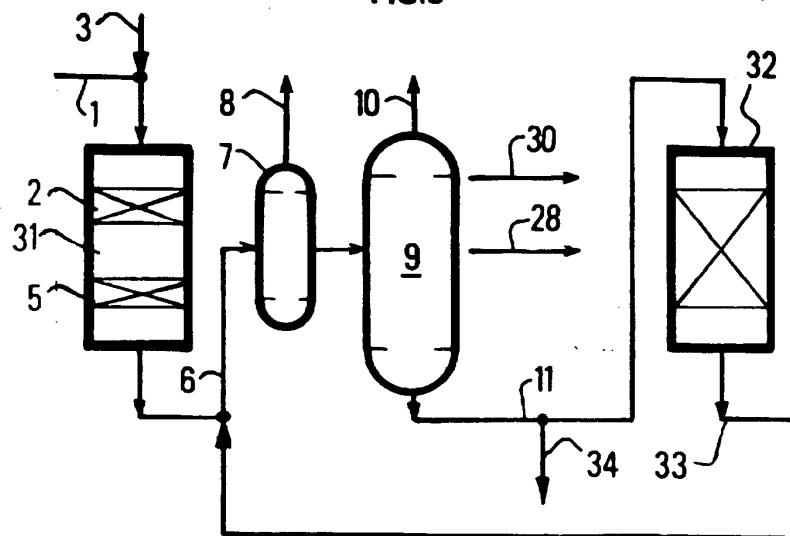


FIG. 2



2/2

FIG. 3



REPUBLIQUE FRANÇAISE

2785616

N° d'enregistrement
national

FA 564047
FR 9813995

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US 5 468 368 A (BAKER JR CHARLES L ET AL) 21 novembre 1995 (1995-11-21) * le document en entier * * figure 1 *	1,2,4-7
A	US 4 347 121 A (MAYER JEROME F ET AL) 31 août 1982 (1982-08-31) * colonne 3, ligne 9 - colonne 5, ligne 61 * * exemple 9 *	1,2,6,7
A	WO 98 02503 A (CHEVRON USA INC) 22 janvier 1998 (1998-01-22) * page 20, ligne 23 - page 27, ligne 11 * * page 13, ligne 1 - ligne 16 *	1,2,5-7
A	WO 95 10578 A (FINA RESEARCH ;GROOTJANS JACQUES FRANCOIS JEA (BE); AKZO NOBEL NV) 20 avril 1995 (1995-04-20) * le document en entier *	1-3,5,6
A	EP 0 590 672 A (MITSUBISHI OIL CO) 6 avril 1994 (1994-04-06) * page 3, ligne 27 - page 4, ligne 31 *	1,7,8
A	US 5 358 627 A (MEARS DAVID E ET AL) 25 octobre 1994 (1994-10-25)	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C10G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
15 juillet 1999		Zuurdeeg, B
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. O : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

FIG. 1

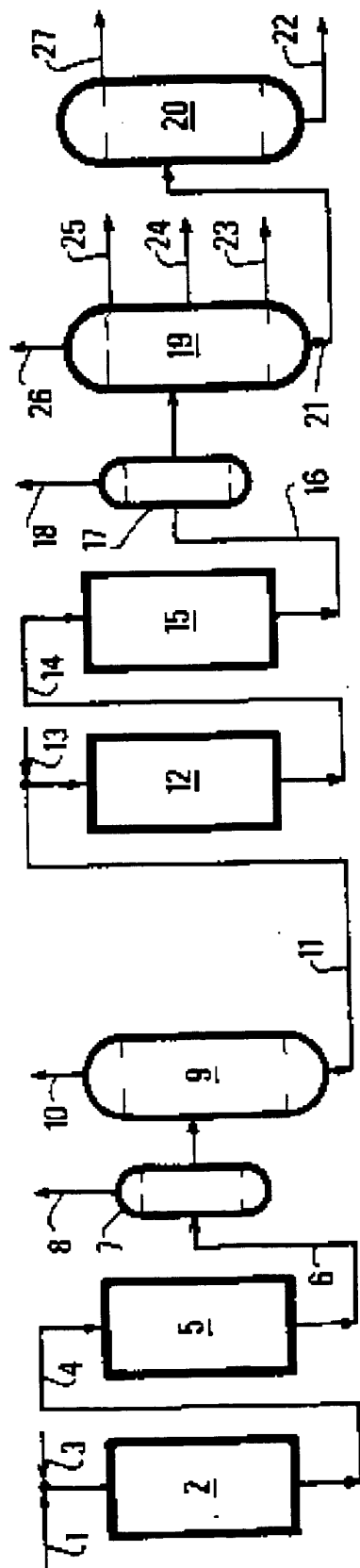
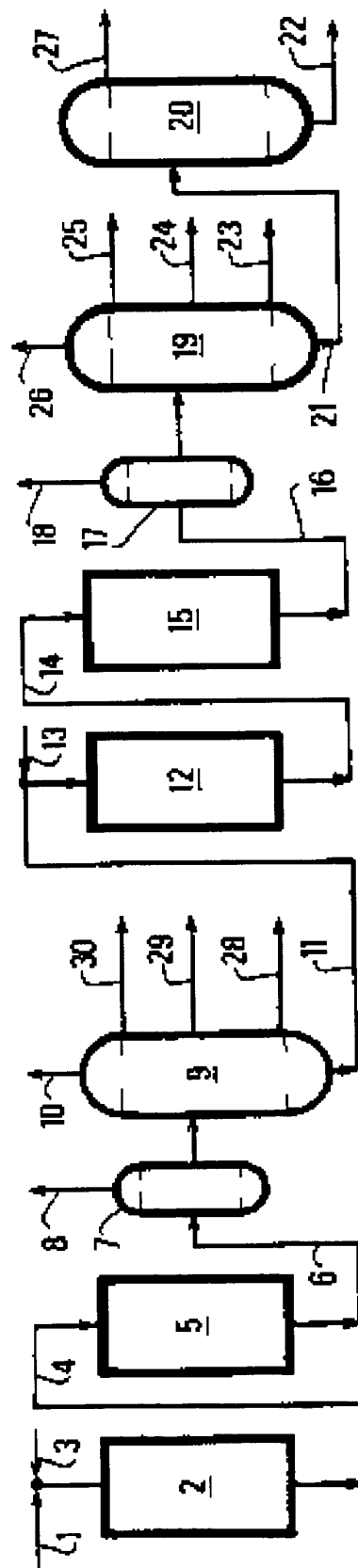


FIG. 2



2/2

FIG. 3

